

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-095242
(43)Date of publication of application : 26.04.1988

(51)Int.CI. c08l 15/00
// c08c 19/02

(21)Application number : 61-240528 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD
(22)Date of filing : 09.10.1986 (72)Inventor : KUBO YOICHIRO
HAYASHI SACHIO
WATANABE NOBORU

(54) RUBBER COMPOSITION HAVING IMPROVED FREEZE-RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a rubber composition composed of a nitrile group-containing copolymer rubber having a specific monomer composition and low unsaturated bond content and a compounding agent and having ozone resistance, heat-resistance and oil-resistance and remarkably improved freeze resistance.

CONSTITUTION: The objective composition is composed of (I) a nitrile group-containing highly saturated copolymer rubber consisting of (A) 10W40wt% unsaturated nitrile monomer unit, e.g. (meth)acrylonitrile, α -chloroacrylonitrile, etc., (B) 1W40wt%, preferably 3W30wt% unsaturated carboxylic acid ester unit, e.g. methoxymethyl acrylate, (C) \leq 20wt% conjugated diene monomer unit such as 1,3-butadiene and (D) the remaining part of hydrogenated conjugated diene monomer unit, wherein the sum of A and B is 30W50wt% and the sum of C and D is 50W70wt% and (II) a compounding agent such as sulfur, a vulcanization accelerator, carbon black, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-95242

⑬ Int. Cl.
C 08 L 15/00
// C 08 C 19/02 識別記号 LAY MGB 厅内整理番号 6770-4J
7167-4J ⑭ 公開 昭和63年(1988)4月26日
審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 耐寒性が改良されたゴム組成物

⑯ 特願 昭61-240528
⑰ 出願 昭61(1986)10月9日

⑱ 発明者 久保 洋一郎 神奈川県横浜市南区六ツ川3-76-3
⑲ 発明者 林 佐知夫 東京都稻城市矢野口153-2
⑳ 発明者 渡辺 昇 神奈川県横浜市港北区篠原町17-13
㉑ 出願人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

明細書

1 発明の名称

耐寒性が改良されたゴム組成物

2 特許請求の範囲

共重合体鎖中の結合各単量体単位の含有量が

(1) 不飽和ニトリル系単量体単位 10~40
重量%、

(2) 不飽和カルボン酸エステル系単量体単位
1~40 重量%、

(3) 共役ジエン系単量体単位 20 重量%以下、

(4) 水素化共役ジエン系単量体単位 残り

であり、かつ単量体単位(1)と単量体単位(2)の合計
が30~50 重量%及び単量体単位(3)と単量体単位(4)
の合計が50~70 重量%であるニトリル基
含有高飽和共重合ゴムと配合剤とから成る耐寒性
が改善されたゴム組成物

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は特定の組成を有する不飽和結合量の少
ないニトリル基含有共重合ゴムをゴム成分とする

耐寒性を改良したゴム組成物に関するものである。

(従来の技術及び発明が解決しようとする問題点)

自動車の排気ガス対策上エンジン周りのゴム部
品に対しては高度の耐熱性が要求されるようにな
り、このような背景下にニトリル基含有炭化水素
ゴム(例えばアクリロニトリル-ブタジエン共重
合ゴム、以下NBRと略すことがある)中の炭素
-炭素二重結合含有単量体単位の一部分あるいは
全部を水素化したニトリル基含有高飽和重合ゴム
が開発され、使用されている。

このゴムは従来のNBRに比べて耐オゾン性、
耐熱性等が極めて優れているが、ニトリル基の含
有量や不飽和度によっては耐寒性がNBRよりも
劣る場合がある。

最近の技術の進歩により、種々のゴム部品が用
いられる雰囲気の温度は、より低温から高温まで
と巾広くなつて来ており、耐寒性が改善されたニ
トリル基含有高飽和重合ゴム組成物の開発が強
く要望されている。

一般に、通常のNBRでは、ニトリル基含有量を

下ることにより耐寒性を改良することが可能である。例えばASTM D1329に定められたTR試験(伸長させた試験片を凍結させ、温度を逆流的に上昇させることによって伸長されていた試験片の回復性を測定する。例えば、昇温により試験片の長さが10%収縮(回復)する時の温度をTR10と表示する。)では結合アクリロニトリル量が37重量%のNBRではTR10は-20.5°Cであり、結合アクリロニトリル量を28重量%と下ることによりTR10は-31°Cとなる。

しかしながらニトリル基含有高飽和共重合ゴムでは、NBRと異なりニトリル基含有量を低減しても必ずしも耐寒性は改良されない。例えば、ブタジエン単位5重量%、アクリロニトリル単位37重量%、残りが水素化ブタジエン単位のゴムではTR10は-24.5°Cであるが、ブタジエン単位5重量%、アクリロニトリル単位28重量%、残りが水素化ブタジエン単位のゴムのTR10は-20°Cとアクリロニトリル含有量を低下させても耐寒性は改良されない。

NBRのブタジエン単位を高度に水素化した場合には得られないTR10が-26°C以下(SRFカーボンブラック40重量部/ゴム100重量部、可塑剤は使用しない)の加硫物の製造が可能となる。

本発明で使用するニトリル基含有高飽和共重合ゴムは耐油性及び耐寒性の要求から該ゴム中のニトリル基含有単量体単位(1)の含有量は10~40重量%が望ましい。10重量%未満では耐油性にとぼしく、40重量%を超えると耐寒性の改良効果が不充分である。また耐寒性を改良する為に導入する不飽和カルボン酸のエステル単量体単位(2)の含有量は1~40重量%である。1重量%未満では耐寒性の改良効果は少なく、40重量%を超えると耐寒性は改良されるが、耐油性は低下する。好ましくは3~30重量%である。耐熱性の点からは該ゴム中の共役ジエン系単量体単位(3)の含有量は20重量%以下、好ましくは15重量%以下である。上記の各単量体単位の含有量の残りが水素化共役ジエン系単量体単位(4)の含有量である。

本発明者等はニトリル基含有高飽和共重合ゴムの耐寒性を改善すべく試験した結果、該ゴムの単量体組成が特定の条件を満たした場合に耐寒性が改善されることを見い出し本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

かくして本発明によれば、共重合体鎖中の結合各単量体単位の含有量が

(i)不飽和ニトリル系単量体単位 10~40重量%

(ii)不飽和カルボン酸エステル系単量体単位 1~40重量%

(iii)共役ジエン系単量体単位 20重量%以下

(iv)水素化共役ジエン系単量体単位 残り

であり、かつ単量体単位(i)と単量体単位(ii)の合計が30~50重量%及び単量体単位(iii)と単量体単位(iv)の合計が50~70重量%であるニトリル基含有高飽和共重合ゴムと配合剤とから成る耐寒性が改善されたゴム組成物が提供される。

本発明のゴム組成物を使用することにより、

以上の要件と共に、耐油性と耐寒性をバランスさせるために、該ゴム中の単量体単位(i)と単量体単位(iv)の合計が30~50重量%である必要があり、この範囲をはずれると強くべきことには耐寒性は改良されない。更に耐熱性と耐寒性のバランスの点からは単量体単位(iii)と単量体単位(iv)の合計が50~70重量%である必要がある。

本発明のニトリル基含有高飽和共重合ゴムは不飽和ニトリル系単量体、不飽和カルボン酸単量体及び共役ジエン系単量体を共重合して得られる共重合ゴム中の共役ジエン系単量体単位を通常の方法で水素化したゴムである。

本発明の共重合ゴムを製造するために使用される単量体を以下に例示する。

不飽和ニトリル系単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、β-クロロアクリロニトリルなどが挙げられる。

不飽和カルボン酸エステル系単量体としてはメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブ

チルアクリレート、ヨーベンテルアクリレート、ヨー・ヘキシルアクリレート、2-メチル-ベンチルアクリレート、ヨー・オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ヨードデシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等の炭素数1~18程度のアルキル基を有するアクリレート及びメタクリレート；メトキシメチルアクリレート、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロビルアクリレート、メトキシエトキシアクリレート、エトキシブトキシアクリレート等の全炭素数2~12程度のアルコキシアルキル基を有するアクリレート； α および β -シアノエチルアクリレート、 α 、 β および γ -シアノプロビルアクリレート、シアノブチルアクリレート、シアノヘキシルアクリレート、シアノオクチルアクリレート等の炭素数2~12程度のシアノアルキル基を有するアクリレート；2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロビルアクリレート等のヒドロキシアルキ

アクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエン-ビベリレン-2-エチルヘキシルアクリレート-アクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエン-メトキシアクリレート-アクリロニトリル共重合ゴムなどの水素化したものが例示できる。

本発明のゴム組成物はニトリル基含有高飽和共重合ゴムとゴム工業で常用されている各種配合剤とを通常の混合機を用いて混合して配合ゴム組成物とされる。配合剤の種類及び使用量はゴム組成物の使用目的(用途)に従って決められ、本発明においては特に限定されない。

配合剤としては、硫黄、テトラメチルチウラムダイサルファイドの銀を硫黄供与性化合物、亜鉛華、ステアリン酸、各種加硫促進剤(グアニジン系、チアゾール系、チウラム系、ジチオ酸塩系など)などから成る硫黄加硫系；ジクミルバーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(テ-ブチルバーオキシ)ヘキシン-3などの有機過酸化物加硫系；S R P、H A F、P E A等の各種グレードのカーボンブラック、シリカ、タルク、炭酸カルシウ

ム基を有するアクリレート；マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジ- β -ブチル、フマル酸ジ-2エチルヘキシル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジ- β -ブチルなどの不飽和ジカルボン酸のモノ及びジアルキルエステルなどが挙げられる。

共役ジエン系単量体としては1,3-ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン、イソブレン、1,3-ベンタジエン等が挙げられる。これらの単量体以外に、全単量体量の一部を本発明の主旨が損なわれない範囲でステレン、ビニルビリジン等のビニル系単量体やビニルノルポルネン、ジクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン等の非共役ジエン系単量体等の上記各単量体と共重合可能な単量体で置換してもよい。

本発明で使用されるニトリル基含有高飽和共重合ゴムとしては、具体的には、ブタジエン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル共重合ゴム、ブタジエン-イソブレン-ブチルアクリレート-

ム等の補強剤、充てん剤；可塑剤、プロセス油、加工助剤、老化防止剤等が通常使用される。

本発明のゴム組成物を使用することにより、高飽和N B Rを用いたゴム組成物では得られないT R I Oが-26℃以下(S R Pカーボンブラック40重量部/ゴム100重量部使用、可塑剤は使用しない)の加硫ゴム製品の製造が可能である。

本発明のゴム組成物はニトリル基含有高飽和共重合ゴムの特徴である耐オゾン性、耐熱性、耐油性を有すると共に耐寒性が改善されているので各種オイル、ガス等と接触して使用され、耐熱性、耐油性が要求されるゴム製品、特に耐寒性の要求されるゴム製品の製造に使用すると効果を發揮する。

従って、本発明の対象とするゴム製品は回転機器の軸受けに用いるO-リング、パッキング、ガスケットなどの各種シール用ゴム製品；コンベヤーベルト、V-ベルト、タイミングベルト等の各種ベルト；バルブ及びバルブシール材；油井で使用されるバッカー、ウェルヘッドシール、B O P

(Blow out Preventor)、ブレーダー等；各種クッション材、防振材等；クラシックシャフトシール、ペアリングシール、アクセルのロータリーシール、船尾管シール等の船舶又は自動車の軸受けシール；各種ダイアフラム；自動車燃料ホース、マリンホース、ライザー、フローライン等のホース類；地熱発電等のエネルギー分野などの幅広い用途のゴム製品等が例示できる。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例、比較例及び参考例中の部及び量はとくに断りのないかぎり重量基準である。

実施例 1

通常の乳化重合により調製したアクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム及びアクリロニトリル-ブタジエン-ブチルアクリレート三元共重合ゴムのそれぞれをメチルイソブチルケトンに溶解し、P4/シリカ触媒を用いて耐圧容器内で各ゴム中のブタジエン単位部分を部分水素化し、高飽和共

重合ゴムを得た。これらのゴムの単量体単位の含有量を第1表に示す。

得られた高飽和共重合ゴムのそれぞれと第2表の配合処方に記載した配合剤とを冷却ロール上で混合してゴム組成物を得、これらを170°C、15分間加圧加熱することによって加硫物を調製した。加硫物のTRテストはASTM D-1329に準じた。他の加硫物性はJIS K-6301に従って測定した。結果を第1表に併記する。

第1表

実験番号 単量体単位	比較例		本発明例		比較例	
	1	2	3	4		
アクリロニトリル (%)	58	38	38	38		
ブチルアクリレート (%)	15	10	5	—		
ブタジエン (%)	5	5	5	5		
水素化ブタジエン (%)	42	47	54	57		
常態物性						
引張強さ (kg/cm²)	275	280	288	288		
伸び (%)	400	390	380	380		
硬さ (ポイント)	67	65	64	67		
熟老化 (150°C × 72時間) 後						
引張強さ変化率 (%)	-5	-5	-4	-4		
伸び変化率 (%)	-5	-6	-7	-6		
硬さ変化 (ポイント)	+3	+4	+4	+5		
TR 10 (°C)	-19	-26	-27	-22		

第2表 (配合処方)

高飽和共重合ゴム		100部
亜鉛基	5~	
ステアリン酸	1~	
SBRカーボンブラック	40~	
ペルキシモン P 40 (II)	5~	

注) (II) Montecatini社(伊)製品 Peroximon P 40 (α, β-ジイソプロピルベンゼンのα, α'-ビス-ε-ブチル-β-オキサイド)

第1表から明らかなように、不飽和カルボン酸エステル単位を含む共重合ゴムであっても、本発明の要件を満足しない場合に(実験番号1)は耐寒性(TR10)は該単位を含まぬ高飽和共重合ゴム(実験番号4)よりも劣り、改善されない。

実施例 2

実施例1と同様にして得た第3表記載の高飽和共重合ゴムを用い、第2表の配合処方によりゴム組成物を調製し、170°Cで15分間加圧加熱して加硫物を得た。加硫物の特性を第3表に示す。

第3表

実験番号 単量体単位	本発明例						比較例	
	5	6	7	8	9	10	11	
アクリロニトリル (%)	20	28	34	20	28	28	34	
ブチルアクリレート (%)	20	15	10	8	—	25	—	
ブタジエン (%)	15	11	5	10	11	11	5	
水素化ブタジエン (%)	45	46	51	62	61	36	61	
常態物性								
引張強さ (kg/cm²)	217	270	280	235	259	251	265	
伸び (%)	240	360	390	270	330	240	430	
硬さ (ポイント)	61	65	68	62	63	62	65	
熟老化 (150°C × 72時間)								
引張強さ変化率 (%)	-18	-17	-7	-20	-16	-18	-6	
伸び変化率 (%)	-25	-18	-6	-15	-27	-25	-7	
硬さ変化 (ポイント)	+7	+6	+4	6	+8	+7	5	
TR 10 (°C)	-28	-33	-30	-14	-22	-18	-24	

実施例 3

実施例1と同様にして第4表記載の単量体単位を有する高飽和共重合ゴムを調製した。実施例1と同様にして加硫物を得、特性を測定した。結果

を第4表に示す。

第4表

実験番号 単量体単位	本発明例		比較例		
	12	13	14	15	16
アクリロニトリル (%)	15	34	15	34	34
2-エチルヘキシルアクリレート (%)	—	8	—	—	20
シアノエチルアクリレート (%)	30	—	—	—	—
ブタジエン (%)	15	3	15	3	3
水素化ブタジエン (%)	40	55	70	63	43
常態物性					
引張強さ (kg/cm ²)	195	275	221	270	261
伸び (%)	250	320	250	330	310
硬さ (ポイント)	67	66	68	64	66
熱老化 (150°C × 72時間)					
引張強さ変化率 (%)	-19	-6	-20	-1	-3
伸び変化率 (%)	-25	-4	-30	-5	-9
硬さ変化 (ポイント)	+6	+4	+8	+3	2
TR10 (°C)	-29	-27	0	-19	-19

実施例4

実施例1と同様にしてブタジエン-イソブレン-ブチルアクリレート-アクリロニトリル共重合ゴム（組成比52/10/10/28）、および比較例の為にブタジエン-イソブレン-アクリロニトリル共重合ゴム（組成比62/10/28）を用いて第5表記載の単量体単位を有する高飽和共重合ゴムを調製した。

これらのそれぞれと第6表記載の配合剤とをロール上で混合してゴム組成物を得た。160°Cで20分加圧加熱して加硫物を調製し、特性を測定した。結果を第5表に併記する。

第6表（配合处方）

第5表

実験番号 単量体単位	本発明例		比較例	
	17	18	19	20
アクリロニトリル (%)	28	28	—	—
ブチルアクリレート (%)	10	—	—	—
ジェン (%)	11	11	—	—
水素化ジェン (%)	51	61	—	—
常態物性				
引張強さ (kg/cm ²)	259	252	—	—
伸び (%)	240	300	—	—
硬さ (ポイント)	64	65	—	—
熱老化 (150°C × 72時間)				
引張強さ変化率 (%)	-16	-17	—	—
伸び変化率 (%)	-28	-29	—	—
硬さ変化 (ポイント)	+4	+5	—	—
TR10 (°C)	-30	-21.5	—	—

高飽和共重合ゴム		100部
重鉛華	5	~
ステアリン酸	1	~
硫酸	0.5	~
BFRカーボンブラック	40	~
テトラメチルチウラムダイサルファイト	2	~
2-メルカプトベンゾチアゾール	0.5	~

実施例5

実施例1～4の本発明例の水素化重合体ゴムのそれぞれに第6表記載の配合剤を添加混合してゴム組成物を調製し、160°Cで20時間プレス加硫して得た加硫物のTR10を測定した。その結果は実施例1～4に示した結果を再現した。

特許出願人 日本ゼオン株式会社